

PCT/JP 2004/005688

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.04.2004

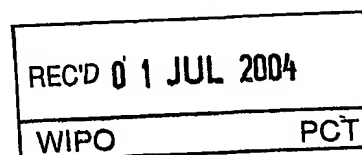
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 7 5 2 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 7 5 2 0]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

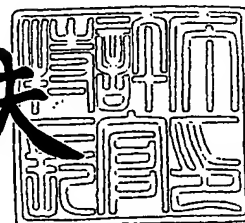


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 7 1 9 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13944

【提出日】 平成15年 4月22日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08B 37/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 田中 宏幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 福山 幸治

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
 淀川製作所内

 【氏名】 野口 剛

【特許出願人】

 【識別番号】 000002853

 【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065226

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

 【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

 【識別番号】 100098257

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ劣化防止効果に優れた含フッ素エラストマー組成物およびその成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含フッ素エラストマー、フィラーおよびプラズマ老化防止効果を有する芳香族化合物からなる含フッ素エラストマー組成物であって、該芳香族化合物が

- (1) $-NH-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (2) $-C(O)-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (3) 芳香族化合物の環構造に $-SH$ が直接結合している、および
- (4) 芳香族化合物の芳香環に $-OH$ が直接結合している、

からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの条件を満たす芳香族化合物である含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 2】 前記含フッ素エラストマーが、パーフルオロエラストマーである請求項 1 記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 3】 前記芳香族化合物が、イソインドリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アンスラキノロン系顔料、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 4】 前記芳香族化合物が金属原子を含まない芳香族化合物である請求項 1、2 または 3 記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 5】 前記芳香族化合物が、含フッ素エラストマー 100 重量部に対して、0.5 重量部以上含まれる請求項 1、2、3 または 4 記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 または 5 記載のプラズマプロセス用シール材用含フッ素エラストマー組成物。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の含フッ素エラストマー組成物からなる成形品。

【請求項 8】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の含フッ素エラストマー組成物からなるシール材。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の含フッ素エラストマー組成物からなる半導体製造装置用シール材。

【請求項 10】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の含フッ素エラストマー組成物からなるプラズマプロセス用シール材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、加工性に影響を及ぼさず、さらに半導体の製造工程で曝されるフッ素系プラズマおよび酸素プラズマに対してともに重量変化が小さく、これらの処理において異物（パーティクル）の発生がない成形品を与える含フッ素エラストマー組成物、ならびに該組成物からなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素エラストマー、特にテトラフルオロエチレン（TFE）単位を中心とするパーフルオロエラストマーは、優れた耐薬品性、耐溶剤性および耐熱性を示すことから、航空宇宙分野、半導体製造装置分野、化学プラント分野などの過酷な環境下でシール材などとして広く使用されている。

【0003】

なかでも、半導体製造工程では、絶縁膜や金属配線薄膜形成工程として CVD が使用され、CVD 装置では、種々の連結部分や可動部分を封止するためにエラストマー性シール材が使用されている。これらのシール材にはシール性だけではなく、微細化や基板ウェハの大型化により、高密度（ $10^{12} \sim 10^{13} / \text{cm}^3$ ）という厳しいプラズマ処理条件に耐えられること、および極めて精密な加工が要求される半導体を汚染しないことが要求される。このような要求に対応できるシール材のエラストマー性材料として、架橋性のフッ素系エラストマーおよびシリコン系エラストマーが採用されている。さらに、エラストマー単独で架橋された場合よりも十分な機械的強度を達成するために、通常、有機または無機フィ

ラーが配合されている。従来から使用または提案されているフィラーとしては、カーボンブラック、シリカ（たとえば、特許文献1および2参照）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粉末、酸化チタン粉末、クレー、タルク、硫酸バリウムなどがある。

【0004】

CVDによる薄膜形成プロセス時に用いられる、酸素を代表とする各種プラズマ、CVD装置のチャンバ内をクリーニングするために用いられるフッ素系プラズマ、および NF_3 リモートプラズマを利用した高濃度フッ素ラジカルによるクリーニングプラズマに対しても安定であることが要求される。

【0005】

これらの処理に安定なフィラーとして、アルミナおよびイミド系フィラーを使用することが知られている（たとえば、特許文献3および4参照）。これらのフィラーは、酸素プラズマおよびフッ素プラズマの両処理において安定であり、分解による重量減少を抑制できる。またこのような処理により生じるフィラーの重量減少は、重量減少分が何らかの形で半導体や液晶に不要な異物（パーティクル）として悪影響を与えることが知られているが、重量減少を抑えられることで、このようなパーティクルの発生も抑制できる。しかし、極めて精密な加工が要求される半導体製造分野においては、さらなる耐プラズマ性向上が要求されている。

【0006】

一方、高分子有機材料に顔料組成物を混合したりすることは知られている（たとえば、特許文献5参照）。しかし、該公報に記載されている高分子有機材料は、ポリ塩化ビニルまたはポリオレフィンなどのフッ素原子を含まない材料を想定している。さらに、顔料組成物は高分子有機材料の着色のために用いられているため、その添加量は極めて微量であって、耐プラズマ性については全く考慮されていない。

【0007】

また、ヒドロキシラジカルによる分解に耐性が高い酸化防止剤グラフト多糖類などの酸化防止剤も知られている（たとえば、特許文献6参照）。しかし、一般

的に酸化防止剤は、樹脂の酸化を防止するために添加されるものであって、耐酸化性の高い含フッ素エラストマーには、そもそもの酸化防止効果を目的として酸化防止剤を添加するという思想はなかった。

【0008】**【特許文献1】**

特許第2783576号公報

【特許文献2】

特許第2858198号公報

【特許文献3】

国際公開第00/64980号パンフレット

【特許文献4】

国際公開第01/32782号パンフレット

【特許文献5】

特開平6-166827号公報

【特許文献6】

特開平9-12603号公報

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、ドライエッチング装置内部の様にプラズマに直接さらされる環境下において、耐熱性、加工性を維持し、さらに半導体の製造工程で曝されるフッ素系プラズマおよび酸素プラズマに対してともに重量変化が小さく、これらの処理において異物（パーティクル）の発生がない含フッ素エラストマー組成物、ならびに該組成物からなる成形品を提供することを目的とする。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は、含フッ素エラストマー、フィラーおよびプラズマ老化防止効果を有する芳香族化合物からなる含フッ素エラストマー組成物であって、該芳香族化合物が

(1) $-NH-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、

- (2) $-C(O)-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
 - (3) 芳香族化合物の環構造に $-SH$ が直接結合している、および
 - (4) 芳香族化合物の芳香環に $-OH$ が直接結合している、
- からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの条件を満たす芳香族化合物である含フッ素エラストマー組成物に関する。

【0011】

前記含フッ素エラストマーが、パーフルオロエラストマーであることが好ましい。

【0012】

前記芳香族化合物が、イソインドリノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アンスラキノ系顔料、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、およびリン系酸化防止剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0013】

前記芳香族化合物が金属原子を含まない芳香族化合物であることが好ましい。

前記芳香族化合物が、含フッ素エラストマー 100 重量部に対して、0.5 重量部以上含まれることが好ましい。

【0014】

プラズマプロセス用シール材用含フッ素エラストマー組成物に関する。

【0015】

含フッ素エラストマー組成物からなる成形品に関する。

【0016】

含フッ素エラストマー組成物からなるシール材に関する。

【0017】

含フッ素エラストマー組成物からなる半導体製造装置用シール材に関する。

【0018】

含フッ素エラストマー組成物からなるプラズマプロセス用シール材に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明は、含フッ素エラストマー、フィラーおよびプラズマ老化防止効果を有する芳香族化合物からなる含フッ素エラストマー組成物であって、該芳香族化合物が

- (1) —NH— が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (2) —C(O)— が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (3) 芳香族化合物の環構造に —SH が直接結合している、および
- (4) 芳香族化合物の芳香環に —OH が直接結合している、

からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの条件を満たす芳香族化合物である含フッ素エラストマー組成物に関する。

【0020】

本発明では、耐薬品性、耐熱性、あらゆるプラズマに対しての耐性がある点から含フッ素エラストマーを用いるが、耐薬品性、耐熱性、耐プラズマ性がさらに優れている点よりパーフルオロエラストマーを用いることが好ましい。

【0021】

本発明で好適に使用される含フッ素エラストマーとしては、従来からシール材用、とくに半導体製造装置のシール材用に用いられているものであればとくに制限はない。

【0022】

含フッ素エラストマーとしては、フッ素ゴム (a)、熱可塑性フッ素ゴム (b)、およびこれらのフッ素ゴムからなるゴム組成物などがあげられる。

【0023】

フッ素ゴム (a) としては、非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) およびパーフルオロフッ素ゴム (a-2) があげられる。

【0024】

熱可塑性フッ素ゴム (b) としては、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントのそれぞれの構成単位の 90 モル% 以上がパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1)、エラストマー性含フッ素ポリマ

一鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-2)、およびエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) があげられる。

【0025】

非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) としては、ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロエチレン (HFP) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロエチレン (HFP) / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / テトラフルオロエチレン (TFE) 系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

【0026】

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムとは、ビニリデンフルオライド45～85モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体55～15モル%とからなる含フッ素弾性状共重合体をいう。好ましくは、ビニリデンフルオライド50～80モル%と、ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体50～20モル%とからなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

【0027】

ビニリデンフルオライドと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE)、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体があげられる。これらをそれぞれ単独で、または、任意に組み合わせて用いることができる。これらのなかでも、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) を用いることが好ましい。

【0028】

具体的なゴムとしては、VdF-HFP系ゴム、VdF-HFP-TFE系ゴム、VdF-CTFE系ゴム、VdF-CTFE-TFE系ゴムなどがある。

【0029】

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴムは、常法により得ることができる。

【0030】

テトラフルオロエチレン/プロピレン系フッ素ゴムとは、テトラフルオロエチレン45～70モル%、プロピレン55～30モル%および架橋部位を与える単量体0～5モル%からなる含フッ素弾性状共重合体をいう。

【0031】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば特公平5-63482号公報、特開平7-316234号公報に記載されているようなパーフルオロ (6, 6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン) やパーフルオロ (5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン) などのヨウ素含有単量体、特開平4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平4-505345号公報、特開平5-500070号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基などがあげられる。

【0032】

テトラフルオロエチレン／プロピレン系フッ素ゴムもまた、常法により得ることができる。

【0033】

これらの非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) は、常法により製造することができる。かかる非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) のうち市販のものとしては、たとえば、ダイキン工業 (株) 製のダイエル G-800 系、G-900 系などがあげられる。

【0034】

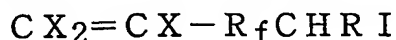
パーフルオロフッ素ゴム (a-2) としては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) ／架橋部位を与える単量体からなる含フッ素弾性単量体があげられる。その組成は、好ましくは、45～90／10～50／0～5 (モル%) であり、より好ましくは、45～80／20～50／0～5 であり、さらに好ましくは、53～70／30～45／0～2 である。これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。

【0035】

この場合のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) としては、たとえばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

【0036】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式 (1) :



(式中、X は H、F または CH_3 、 R_f はフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、R は H または CH_3) で表されるヨウ素含有単量体、

一般式 (2) :



(式中、m は 0～5 の整数、n は 1～3 の整数、X はニトリル基、カルボキシル

基、アルコキシカルボニル基、臭素基)で表されるような単量体などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組合わせて用いることができる。

【0037】

このヨウ素、ニトリル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、臭素基が、架橋点として機能することができる。

【0038】

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) は、常法により製造することができる。

【0039】

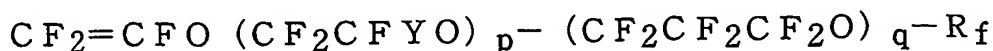
かかるパーフルオロフッ素ゴム (a-2) の具体例としては、国際公開 97/24381号パンフレット、特公昭 61-57324号公報、特公平 4-81608号公報、特公平 5-13961号公報などに記載されているフッ素ゴムなどがあげられる。

【0040】

つぎに、熱可塑性フッ素ゴム (b) である、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントおよび非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の 90 モル%以上がそれぞれパーハロオレフィンである含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) について説明する。

【0041】

まず、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは重合体に柔軟性を付与し、ガラス転移点が 25℃以下、好ましくは 0℃以下である。その構成単位の 90 モル%以上を構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式 (3) :



(式中、YはFまたはCF₃、R_fは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、pは0～5の整数、qは0～5の整数)で表されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【0042】

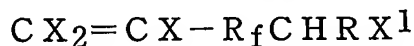
エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

【0043】

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）／架橋部位を与える単量体からなる弾性ポリマー鎖があげられる。その組成は、好ましくは、50～85／50～15／0～5（モル％）である。

【0044】

架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式（4）：



（式中、XはH、FまたはCH₃、R_fはフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、RはHまたはCH₃、X¹はヨウ素または臭素）で表される単量体、一般式（5）：



（式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数、Xはニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、臭素基）で表されるような単量体などがあげられる。

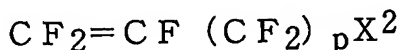
【0045】

このヨウ素、臭素、ニトリル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が架橋点として機能することができる。

【0046】

つぎに、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントについて説明する。非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル％以上を

構成するパーハロオレフィンとしては、たとえばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ヘキサフルオロプロピレン、一般式（6）：



（式中、 p は1～10の整数、 X^2 はフッ素または塩素）で表される化合物、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィンなどがあげられる。

【0047】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを構成するパーハロオレフィン以外の構成単位としては、たとえばビニリデンフルオライド、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体などであればよい。

【0048】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの好ましい例としては、テトラフルオロエチレン85～100モル%および一般式（7）：



（式中、 R_f は R_f^1 または $-\text{OR}_f^1$ であり、 R_f^1 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）で表わされる単量体0～15モル%からなる非弾性ポリマー鎖があげられる。

【0049】

また、得られる熱可塑性フッ素ゴム（含フッ素多元セグメント化ポリマー）の耐熱性という点から、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの結晶融点は、150℃以上、さらに200～360℃であることが好ましい。

【0050】

つまり、含フッ素多元セグメント化ポリマーは1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントがブロックやグラフトの形態で結合した含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが重要である。

【0051】

そこで、含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-1）の製造方法としては、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントとをブロックやグラフトなどの形態でつなぎ、含フッ素多元セグメント化ポリマーとするべく、公知の種々の方法が採用できるが、なかでも特公昭58-4728号公報などに示されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法や、特開昭62-34324号公報に示されたグラフト型の含フッ素多元セグメント化ポリマーの製法などが好ましく採用できる。

【0052】

とりわけ、セグメント化率（ブロック化率）も高く、均質で規則的なセグメント化ポリマーが得られることから、特公昭58-4728号公報、高分子論文集（Vol. 49、No. 10、1992）記載のいわゆるヨウ素移動重合法で合成されたブロック型の含フッ素多元セグメント化ポリマーが好ましい。

【0053】

一方、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を用いたものは、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによって異なるが、一般的に機械的特性（とくに高温時）が不十分となったり、耐摩耗性が低下したり、柔軟性が低下したり、耐久性が低下したりする。

【0054】

これに対し、エラストマー性セグメントと非エラストマー性セグメントをブロックやグラフトなどで結合させ、多元セグメント化ポリマーとすることによって、前記のエラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体とを単に混合したものなどに比べて、耐熱性、機械的特性（とくに高温時）などが向上する。

【0055】

エラストマー性セグメントは、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で製造できる（特公昭58-4728号公報、特開昭62-12734号公報）。たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記パーハロオレフィンと、要すれば硬化部位を与え

る単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。使用するジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタンがあげられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。これらのなかでも、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、エラストマー性セグメント全重量に対して0.01~1重量%であることが好ましい。

【0056】

このようにして得られるエラストマー性セグメントの末端部分はパーハロ型となっており、非エラストマー性セグメントのブロック共重合の開始点となるヨウ素原子を有している。

【0057】

本発明におけるエラストマー性セグメントの製造で使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（APS）があげられる。APSは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み合わせて使用することもできる。

【0058】

こうして得られるエラストマー性セグメントは数平均分子量が5,000~750,000、とくに20,000~400,000のものが、得られる含フッ素多元セグメント化ポリマー全体へ柔軟性の付与、弾性の付与、機械的物性の付与の点から好ましい。

【0059】

ついで、非エラストマー性セグメントのブロック共重合は、エラストマー性セグメントの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメント用に変えることにより行なうことができる。

【0060】

非エラストマー性セグメントの数平均分子量は、1,000～1,200,000が好ましく、より好ましくは3,000～600,000と広い幅で調整できる。

【0061】

こうして得られる含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) は、エラストマー性セグメントの両側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子、エラストマー性セグメントの片側に非エラストマー性セグメントが結合したポリマー分子を主体とするものであり、非エラストマー性セグメントが結合していないエラストマー性セグメントのみのポリマー分子は、含フッ素多元セグメント化ポリマー中のセグメントとポリマー分子との合計量に対し20重量%以下であることが好ましく、より好ましくは10重量%以下である。

【0062】

つぎに、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであり、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-2) について説明する。

【0063】

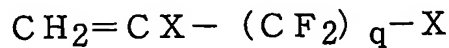
この場合のエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) について説明したものと同一でよい。

【0064】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは結晶融点が150℃以上、好ましくは200～360℃のポリマー鎖である。

【0065】

非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位としては、ビニリデンフルオリド、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、一般式(8)：



(式中、XはHまたはF、qは1～10の整数)で表される化合物、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィンなどがあげられる。

【0066】

また、これらの単量体と共重合可能なエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル、カルボン酸ビニルエステル、アクリル酸などの単量体も共重合成分として用いることができる。

【0067】

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-2)は、含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-1)と同様にして製造することができる。

【0068】

つぎに、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントからなり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含み、かつ非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの構成単位の90モル%以上がパーハロオレフィンであるかまたは構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)について説明する。

【0069】

含フッ素多元セグメント化ポリマー(b-3)におけるエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、ガラス転移点が25℃以下、好ましくは0℃以下のポリマー鎖である。

【0070】

また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、構成単位として90モル%未満のパーハロオレフィンを含む。この場合のパーハロオレフィン以外の構成単位としては、前記非パーフルオロフッ素ゴム(a-1)のビニリデンフルオリド系フッ素ゴムについて説明したものと同一ものがあげられる。

【0071】

含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、前述した含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) または (b-2) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。とくに (b-2) における非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと同じでよい。

【0072】

また、含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) は、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 40～95 重量% および非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント 5～60 重量% からなる。

【0073】

かかる含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) は含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) および (b-2) と同様に製造することができる。

【0074】

含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) の具体例としては、たとえばダイキン工業 (株) 製のダイエルサーモ T-530、T-550、T-630、セントラル硝子 (株) 製のセフラルソフトなどがあげられる。

【0075】

本発明においては、前述のようなフッ素ゴム (a) と熱可塑性フッ素ゴム (b) とからなる組成物を用いることもできる。

【0076】

非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) と含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) とからなる第 1 のフッ素ゴム組成物としては、前記のようにして得られる非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) と含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) とを、ディスパージョン状態で混合またはオープンロールなどによるドライブレンドにて任意の割合で混合して得ることができる。

【0077】

また、成形時の離型性などの改良を目的として、内添型離型剤などの添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0078】

非パーフルオロフッ素ゴム (a-1) と含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-2) とからなる第2のフッ素ゴム組成物は、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

【0079】

この場合、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

【0080】

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) と含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-3) とからなる第3のフッ素ゴム組成物は、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

【0081】

また、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

【0082】

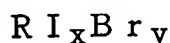
パーフルオロフッ素ゴム (a-2) と含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) とからなる第4のフッ素ゴム組成物は、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

【0083】

パーフルオロフッ素ゴム (a-2) と前記含フッ素多元セグメント化ポリマー (b-1) は、ともに放射線架橋の効率に劣り実質的に放射線架橋できない。したがって、架橋させる場合は、少なくとも一方のゴムにパーオキサイド架橋などが可能となるような架橋部位を導入し、架橋しなければならない。

【0084】

架橋部位を導入したフッ素ゴムとして、ポリマーの末端にヨウ素または臭素が導入されたフッ素ゴムが好適である。このフッ素ゴムは、重合によって製造する際に、一般式 (9) :



(式中、Rは炭素数1～16の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基または

クロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 1～3 の炭化水素基、 x および y はそれぞれ 0～2 の整数であり、かつ $1 \leq x + y \leq 2$ で表される化合物を存在させることによって得られる。このようにして導入されるヨウ素または臭素が架橋点として機能する。

【0085】

一般式 (9) で表される化合物としては、たとえば 1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨード-2, 4-ジクロロパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン、1, 12-ジヨードパーフルオロドデカン、1, 16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード- n -プロパン、 CF_2Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFCBr_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFCBr}$ 、 CFBrCFCFCBr 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1-ベンゼンのモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、ならびに (2-ヨードエチル) および (2-ブロモエチル) 置換体などがあげられる。

【0086】

これらのなかでも、重合反応性、架橋反応性、入手容易性などの点から、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、ジヨードメタンなどを用いるのが好ましい。

【0087】

一般式 (9) で表される化合物の添加量としては、得られるフッ素ゴムの全重量の 0.0001～5 重量%であることが好ましく、さらに、0.01～1 重量%であることがより好ましい。

【0088】

架橋部位を導入する他の方法としては、架橋部位を与える単量体を少量、共重

合する方法がある。

【0089】

このような単量体としては、特公平5-63482号公報、特開平7-316234号公報に記載されているようなパーフルオロ（6，6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）やパーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などのヨウ素含有単量体、特開平4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平4-505345号公報、特開平5-500070号公報に記載されているようなニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などが好適である。

【0090】

パーフルオロフッ素ゴム（a-2）と含フッ素多元セグメント化ポリマー（b-2）とからなる第5のフッ素ゴム組成物は、第1のフッ素ゴム組成物と同様にして得られる。

【0091】

この場合、前述した添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、後述する架橋方法の種類に応じて、架橋剤を配合することもできる。

【0092】

本発明で使用するモノマー混合ガスは、カルブ（G. H. Kalb）ら、アドヴァンシーズ・イン・ケミストリー・シリーズ（Advances in Chemistry Series.）129，13（1973）に記載されるように、爆発性を有するので、重合装置には着火源となるスパークなどが発生しないように工夫する必要がある。また、その意味からは、重合圧力はできる限り低く抑えることが好ましい。

【0093】

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、0.5～5 MPaの範囲であることが好ましい。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、0.8 MPa以上であることがより好ましい。

【0094】

かくして得られた重合生成物は重合条件によっては遊離のカルボキシル基が含

まれていないものもあるが、それらもつぎの酸処理を施すことにより、遊離のカルボキシル基に変換することができる。

【0095】

このようにして得られた架橋性エラストマーの中でも、本発明で使用される含フッ素エラストマーは、耐熱性と耐薬品性の点からテトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）／架橋性反応基を有する単量体からなる共重合体が好ましい。

【0096】

前記パーフルオロアルキルビニルエーテルは、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）などがあげられ、なかでも耐寒性に優れる点からPMVEが好ましい。

【0097】

また、前記架橋点を導入するための単量体は、共重合反応性の点で、ヨウ素含有単量体、ニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体であることが好ましい。また、架橋反応性および架橋反応により形成される架橋構造の耐熱性の点で、ニトリル基含有単量体がさらに好ましい。

【0098】

架橋性エラストマーのポリマー末端基にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基を導入する方法としては、後述する酸処理法があげられる。

【0099】

前記架橋性エラストマーは、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの重合法により製造することができる。

【0100】

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳

化剤の使用量は、添加された水の約 0.05～2 重量%が好ましく、とくに 0.2～1.5 重量%が好ましい。

【0101】

架橋性エラストマーの重合に用いられる、重合開始剤としては、好ましくはカルボキシル基またはカルボキシル基を生成し得る基（たとえば酸フルオライド基、酸クロライド基、 $-\text{CF}_2\text{OH}$ 基などがあげられ、これらはいずれも水の存在下にカルボキシル基を生ずる）をエラストマー末端に存在させ得るものが用いられる。具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム（KPS）などがあげられる。

【0102】

また、分子量の調整に通常使用される連鎖移動剤を使用してもよいが、末端に導入されるカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を生成し得る基の割合が低下するため、できるだけ使用しない方がよい。ただし、連鎖移動剤が前記基をエラストマー末端に存在させ得るものであれば、この限りではない。連鎖移動剤を使用しない場合、分子量は重合を低圧、たとえば 2 MPa・G 未満、好ましくは 1 MPa・G 以下で行なうことにより調整すればよい。その他の重合条件は、特に制限されないが、カルボキシル基を末端および／または分岐鎖に有する重合生成物を後述する酸処理を経ずに得るためには、重合系の pH を 3 以下の強酸性とするのが好ましい。

【0103】

本発明で用いる架橋性エラストマーは、重合生成物を酸処理することにより、重合生成物に存在しているカルボン酸の金属塩やアンモニウム塩などの基をカルボキシル基に変換することが好ましい。酸処理法としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などにより洗浄するか、これらの酸で重合反応後の混合物の系を pH 3 以下にする方法が適当である。

【0104】

この酸処理は、重合反応混合物から重合生成物を凝析により単離する際の凝析手段として適用するのが、工程の簡略化の点から好ましい。または、重合混合物を酸処理し、その後凍結乾燥などの手段で重合生成物を単離してもよい。さらに

超音波などによる凝析や機械力による凝析などの方法も採用できる。

【0105】

また、ヨウ素や臭素を含有する架橋性エラストマーを発煙硝酸により酸化してカルボキシル基を導入することもできる。

【0106】

本発明で使用される硬化剤は、たとえばパーオキサイド架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系、トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系などの硬化剤により行なうことができる。

【0107】

パーオキサイド架橋において用いる硬化剤は、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、具体的には、たとえば1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどをあげることができる。一般に活性-O-O-の量、分解温度などを考慮して有機過酸化物の種類並びに使用量が選ばれる。

【0108】

また、この場合に用いることのできる硬化助剤としては、パーオキシラジカルとポリマーラジカルに対して反応活性を有する化合物であればよく、たとえば $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ などの官能基を有する多官能性化合物があげられる。具体的には、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリート、N, N'-n-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタ

レート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート（1, 3, 5-トリス（2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル）-1, 3, 5-トリアジン2, 4, 6-トリオン）、トリス（ジアリルアミン）-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサンなどがあげられる。

【0109】

ポリオール架橋に用いる硬化剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAFなどの多価アルコール化合物があげられる。

【0110】

ポリアミン架橋に用いる硬化剤としては、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサンジアミン、4, 4'-ビス（アミノシクロヘキシル）メタンカルバメートなどの多価アミン化合物があげられる。

【0111】

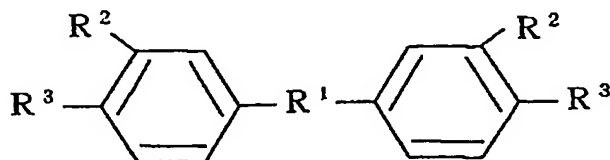
トリアジン架橋に用いる硬化剤としては、テトラフェニルスズ、トリフェニルスズなどの有機スズ化合物があげられる。

【0112】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する硬化剤としては、たとえば一般式（10）：

【0113】

【化1】



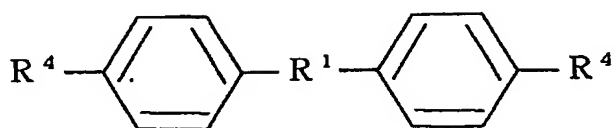
【0114】

（式中、R¹は-SO₂-, -O-, -CO-, 炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、R²およびR³は一方が-NH₂であり他方が-NH₂、-OHまたは-SH、好ましくはR²お

よびR³のいずれも-NH₂である)で示されるビスジアミノフェニル系硬化剤、
 ビスアミノフェノール系硬化剤、ビスアミノチオフェノール系硬化剤、一般式 (11) :

【0115】

【化2】



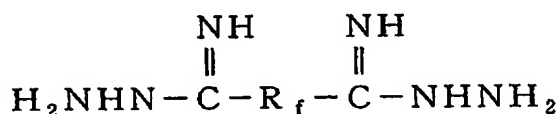
(式中、R¹は前記と同じ、R⁴は $-\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NHNH}_3 \end{matrix}$
 または $-\text{C} \begin{matrix} \text{NOH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$)

【0116】

で示されるビスアミドラゾン系硬化剤、一般式 (12) :

【0117】

【化3】

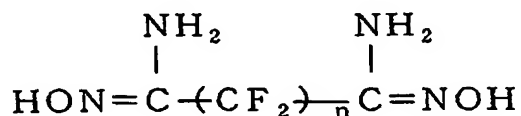


【0118】

(式中、R_fは炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基)、
 または一般式 (13) :

【0119】

【化4】



【0120】

(式中、nは1~10の整数)で示されるビスアミドキシム系硬化剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系硬化剤、ビスアミノチオフェノール系

硬化剤またはビスジアミノフェニル系硬化剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシ基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

【0121】

含フッ素エラストマーの硬化剤は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、0.05～10重量部であることが好ましく、1～5重量部であることがより好ましい。硬化剤が、0.05重量部より少ないと、含フッ素エラストマーが充分架橋されない傾向があり、10重量部を超えると、架橋物の物性を悪化させる傾向がある。

【0122】

本発明の組成物は、フィラーを含有する。

【0123】

前記フィラーとしては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどのイミド構造を有するイミド系フィラー；ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオキシベンゾエートなどのエンジニアリングプラスチック製の有機物フィラー、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウムなどの金属酸化物フィラー、炭化ケイ素、炭化アルミニウムなどの金属炭化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物フィラー、フッ化アルミニウム、フッ化カーボンなどの無機物フィラーがあげられる。

【0124】

これらの中でも、各種プラズマの遮蔽効果の点から、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化ケイ素、ポリイミド、フッ化カーボンが好ましい。

【0125】

また、前記無機フィラー、有機フィラーを単独で、または2種以上を組み合わせる配合してもよい。

【0126】

フィラーの形状は、とくに限定されず、球状だけでなく、リン片状のものも使

用することができる。球状のものであれば、異方性の少ない成形品が得られ、リン片状のものであれば、特定方向に補強性のある成形品が得られる。

【0127】

無機物フィラーの粒径は、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下である。粒径が $0.2\mu\text{m}$ より大きいと、半導体製造装置用シール材として用いた場合、問題となるパーティクルの発生が多くなる傾向にある。

【0128】

有機物フィラーの場合、比表面積は、好ましくは $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。この比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、補強性に乏しく、全く充填材を使用しない場合よりも破断時の強度が低下する傾向がある。

【0129】

現在のところ、市販されている有機物フィラーの粒径は粗いものであって、比表面積はかなり小さくなる。本発明で使用するためには、フィラーを粉砕するなどして、比表面積を大きくする必要がある。粉砕する方法としては、たとえばジェットミル（乾式粉砕）、水や有機溶剤などの分散媒体を加えてスラリー化した後、ビーズミルや液体に圧力を加え、ノズルより噴射し対向衝突させるタイプ（湿式粉砕）の粉砕があげられる。比表面積の大きなフィラーを得るために、湿式粉砕および乾式粉砕（ジェットミル）を組み合わせる粉砕することが好ましい。

【0130】

含フッ素エラストマー組成物において、前記フィラーの配合量は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは5～50重量部である。フィラーの配合量が、1重量部未満であると補強性に乏しく、また十分なプラズマの遮蔽効果が得られにくい傾向にあり、100重量部を超えると硬く、シール性が低下する傾向にある。

【0131】

本発明の組成物は、プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物を含有する。

【0132】

前記芳香族化合物は、

- (1) -NH- が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (2) -C(O)- が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
- (3) 芳香族化合物の環構造に -SH が直接結合している、および
- (4) 芳香族化合物の芳香環に -OH が直接結合している、

からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの条件を満たす芳香族化合物である。ここで、芳香族化合物におけるプラズマ老化防止とは、含フッ素エラストマー組成物のプラズマに対する老化防止のことである。これらの芳香族化合物は、フッ素系プラズマおよび酸素プラズマの両処理において安定であり、これらを含フッ素エラストマー組成物に添加することにより、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、分解による重量減少が小さく、さらにパーティクルの発生がない成形品を与えることができる。

【0133】

これらの現象は、芳香族化合物が有する -NH- 、 -C(O)- 、 -SH 、および/または -OH が、プラズマ照射時に発生したラジカルを効率的に捕捉し、ラジカル連鎖によるポリマー主鎖の切断などによる劣化を抑制するためと考えられる。

【0134】

前記芳香族化合物としては、たとえば、一般的に有機顔料、酸化防止剤、老化防止剤として用いられている化合物があげられ、さらに、前記酸化防止剤としては、機能面から一次酸化防止剤（ラジカル連鎖禁止剤）、二次酸化防止剤（過酸化分解剤）に分類される。

【0135】

前記芳香族化合物の中でも、一般的に有機顔料または酸化防止剤として使用されているものが、特性面への影響も少なく、耐熱性に優れているために、使用環境が高温であっても安定した効果があり、さらにプラズマ照射後においてパーティクルの発生もないため好ましい。

【0136】

また、これらの芳香族化合物は、特に半導体製造装置用シール材として求めら

れるクリーン性（ノンメタル）の点から、金属原子を含まないことが好ましい。

【0137】

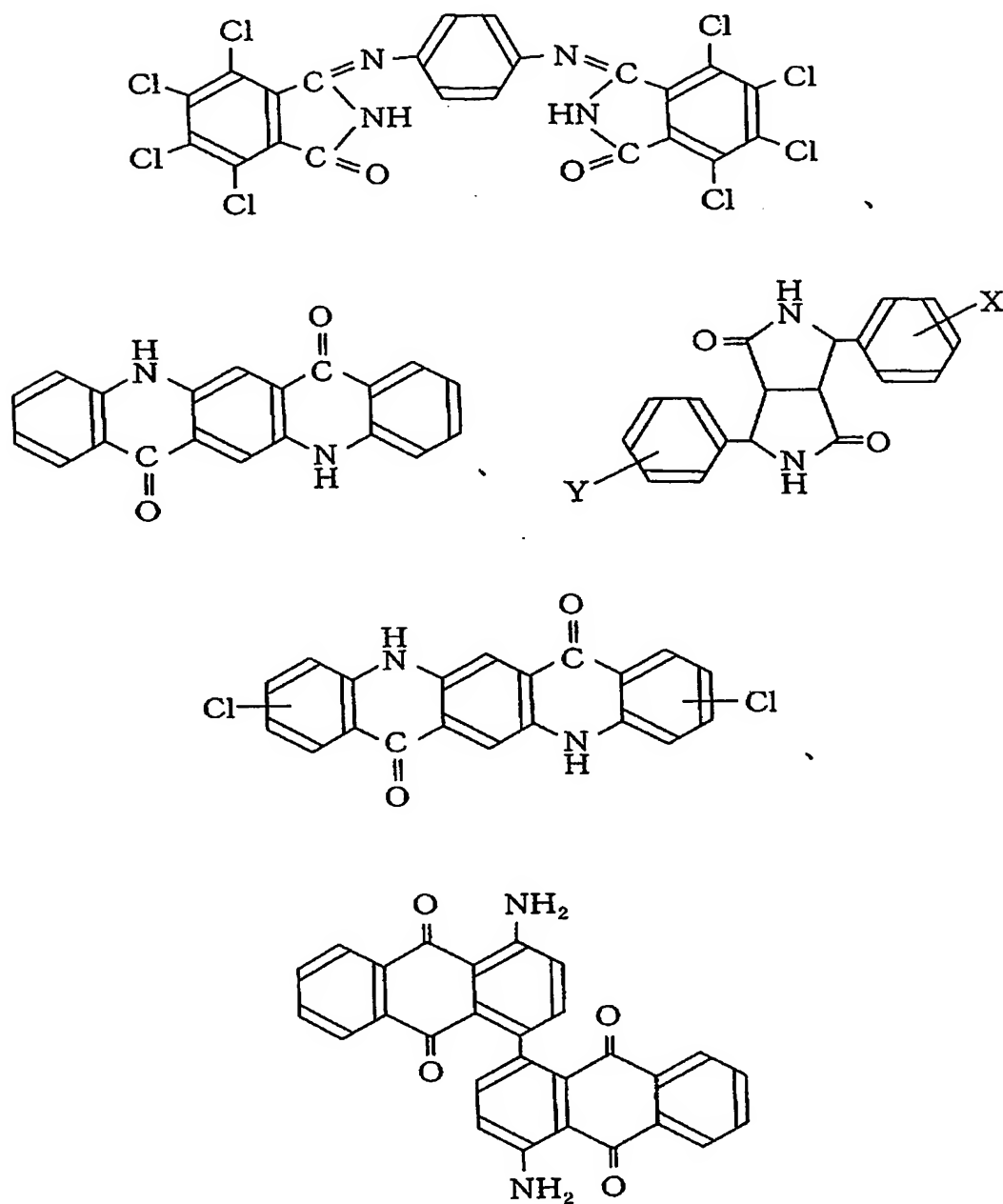
有機顔料としては、イソインドリノン系、キナクリドン系、ジケトピロロピロール系、アンスラキノン系顔料が、耐熱性、耐薬品性に優れ、成形体特性に与える影響が少ない点で好ましい。

【0138】

具体的には、

【0139】

【化5】



【0140】

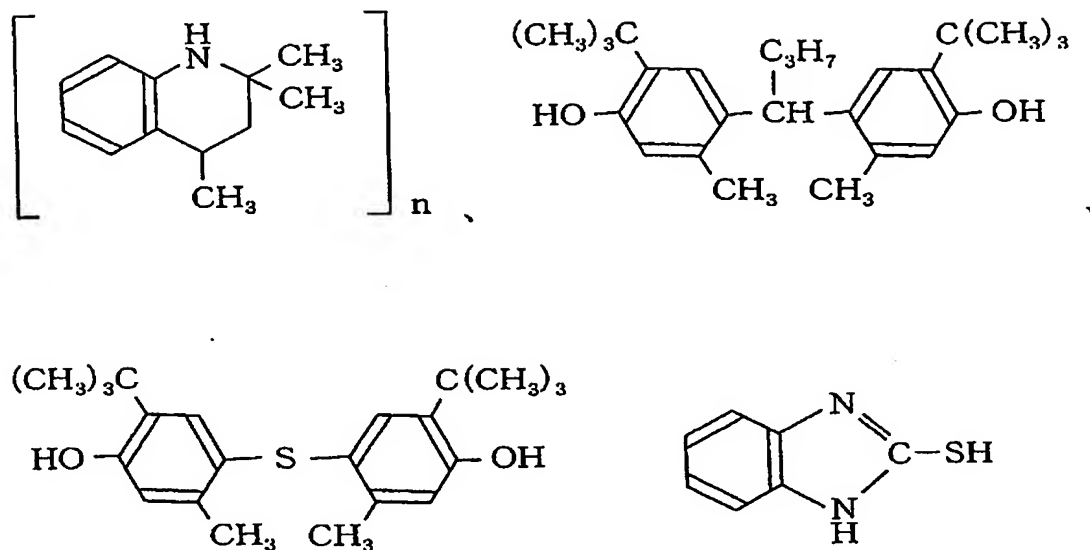
などがあげられるが、これらに限られるものではない。

【0141】

酸化防止剤としては、老化防止剤としては、アミン系、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤がプラズマ劣化防止効果の点で好ましい。具体的には、

【0142】

【化6】



【0143】

などがあげられるが、これらに限られるものではない。

【0144】

前記芳香族化合物の中でも、特にキナクリドン系、アンスラキノンの顔料が、耐熱性やプラズマ劣化防止の点から好ましい。

【0145】

前記のプラズマ老化防止効果のある芳香族化合物は、単独で用いても、2種以上混合して使用してもよい。

【0146】

芳香族化合物は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、0.5重量部以上が好ましく、より好ましくは2重量部以上であり、添加量の上限としては、20重量部以下であることが好ましく、より好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。添加量が0.5重量部未満であると、プラズマ老化防止効果が乏しい傾向にあり、5重量部より多く添加してもそれ以上の改善効果はあまり期待できない傾向にある。

【0147】

本発明において、とくに高純度かつ非汚染性が要求されない分野では、必要に応じて含フッ素エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤

、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤を1種またはそれ以上配合してもよい。

【0148】

本発明の組成物および成形用材料は、前記の各成分を、通常のエラストマー用加工機械、たとえば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。この他、密閉式混合機を用いる方法によっても調製することができる。

【0149】

前記組成物から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後にスチームなどによる加熱架橋を行なうことで、架橋成形体を得ることができる。

【0150】

本発明においての加硫条件としては、

(標準配合)

含フッ素エラストマー	100重量部
トリアリルイソシアヌレート (TAIC)	2重量部
パーヘキサ25B	1重量部
充填剤	15重量部
芳香族化合物	0.5～2重量部

【0151】

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で7分

オープン加硫 : 180℃で4時間

であり、特にことわらない限りは、この条件で加硫する。

【0152】

前記組成物または成形用材料を架橋成形して、半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置、特に高密度プラズマ照射が行

なわれる半導体製造装置の封止用のシール材に好適に使用できる。シール材としてはOーリング、角ーリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ベアリングシール、リップシールなどがあげられる。

【0153】

そのほか、半導体製造装置に使用される各種のエラストマー製品、たとえばダイヤフラム、チューブ、ホース、電線、各種ゴムロールなどとしても使用できる。また、ラミネート用材料、ライニング用材料としても使用できる。

【0154】

なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

【0155】

【実施例】

つぎに本発明を実験例をあげて説明するが、本発明はかかる実験例のみに限定されるものではない。

【0156】

実施例1

含フッ素エラストマー（ダイキン工業（株）製 ダイエルパーフロGA-105）100重量部に対して、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）2重量部、2,5-ジメチルー2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日本油脂（株）製 パーヘキサ2.5B）1重量部、酸化アルミニウム（平均粒径0.02 μ m、比表面積80m²/g）15重量部、イソインドリノン系顔料（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製 CROMOPHTAL Yellow 3RLP）2重量部を混合し、オープンロールにて混練して架橋可能な含フッ素エラストマー組成物を調整した。

【0157】

この含フッ素エラストマー組成物を160℃7分間プレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で180℃で4時間のオープン架橋を施し、Oーリング

(P-24) の被験サンプルを作製した。この被験サンプルの圧縮永久歪率、熱老化試験、加硫性およびプラズマ照射時の重量減少を以下の示す方法で測定した。結果を表1に示す。

【0158】

(標準配合)

含フッ素エラストマー	100重量部
トリアリルイソシアヌレート (TAIC)	2重量部
パーヘキサ25B	1重量部
充填剤	15重量部
芳香族化合物	0.5～2重量部

【0159】

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で7分

オープン加硫 : 180℃で4時間

【0160】

<圧縮永久歪率>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫してOリング(P-24)を作製し、JIS-K6301に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み(CS)を測定する(25%加圧圧縮下に200℃で70時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定)。

【0161】

<加硫性>

1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型を用いて150℃および160℃における加硫曲線を求め、最低粘度(kgf)、最高粘度(kgf)、誘導時間(min)および最適加硫時間(min)を求める。

【0162】

<熱老化試験>

JIS 6号 (ISO No. 2) スーパーダンベルを用いて、Oリング (被験サンプル) の加熱前 (常態) および 200℃ で 168 時間加熱した後の 100 % 引張応力 (kgf/cm^2)、引張強さ (kgf/cm^2)、伸び (%) 硬さ (SHORE A) を測定し、加熱前後での変化率を求める。

【0163】

<プラズマ耐性>

サンプル: Oリング (P-24)

ICP 高密度プラズマ装置 ((株) サムコインターナショナル研究所製 MODEL RIE-101iPH) を用いて下記条件のプラズマ照射を行ない、プラズマ耐性測定をした (O_2 、 CF_4 プラズマとも下記条件にて測定した)。

(プラズマ照射条件)

ガス流量 : 16 SCCM

RF 出力 : 800 Wh

圧力 : 2.66 Pa

エッチング時間: 20 分間

周波数 : 13.56 MHz

【0164】

<表面パーティクル数>

プラズマ照射後の試料 (Oリング) を 25℃、1 時間、超純水中で、超音波をかけて遊離しているパーティクルを水中に取りだし、粒子径が 0.2 μm 以上のパーティクル数 (個/L) を微粒子測定器法 (センサー部に流入させたパーティクルを含む超純水に光を当て、液中パーティクルカウンターにより、その透過性や散乱光の量を電氣的に測定する方法) により測定する。表 2 においては、Oリング 1 個あたりのパーティクル数に換算した値を示す。

【0165】

実施例 2~9

表 1 に示す芳香族化合物および配合量で添加した以外は、実施例 1 と同様にし、含フッ素エラストマー組成物および Oリングを作製した。測定結果を表 2 に示す。

【0166】

表1、3および5に記載されている芳香族化合物について下記に示す。

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製；

CROMOPHTAL Yellow 3RLP	イソインドリノン系
CROMOPHTAL Red 2020	キナクリドン系
CROMOPHTAL Red 2030	ジケトピロロピロール系
CROMOPHTAL Magenta P	キナクリドン系
CROMOPHTAL Blue A3R	アンスラキノン系

川口化学工業株式会社製；

アンテージRD	アミン系
アンテージW-300	フェノール系
アンテージクリスタル	フェノール系
アンテージMB	アミン、イオウ系

【0167】

比較例1

プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物を添加しなかった以外は、実施例1と同様におこなった。測定結果を表2に示す。

【0168】

【表 1】

表 1

	実施例										比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
ダイエルパーフロGA-105	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
TAIC	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
パーヘキサ25B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酸化アルミニウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
CROMOPHTAL Yellow 3RLP	2										
CROMOPHTAL Red 2020		2									
CROMOPHTAL Red 2030			2								
CROMOPHTAL Magenta P				2							
CROMOPHTAL Blue A3R					2	2					
アンテージRD											
アンテージW-300							2	2			
アンテージクリスタル									2		
アンテージMB										2	

【0169】

【表2】

表 2

	実施例									比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
加硫性、150℃(JSRキュラストメーター2型)										
最低粘度(kgf)	0.22	0.22	0.23	0.24	0.21	0.17				0.21
最高粘度(kgf)	5.30	5.35	5.35	5.34	5.08	3.45				5.30
誘導時間(min)	1.4	1.3	1.1	1.3	1.4	3.8				1.0
加硫時間(min)	2.3	2.5	2.0	2.2	2.7	7.0				1.8
加硫性、160℃(JSRキュラストメーター2型)										
最低粘度(kgf)						0.14	0.13	0.13	0.13	0.20
最高粘度(kgf)						4.34	3.56	3.60	4.77	6.30
誘導時間(min)						1.7	2.0	2.0	1.3	0.6
加硫時間(min)						3.0	3.8	3.4	2.2	1.1
加硫条件	160℃×7分 180℃×4時間									
プレス加硫										
オープン加硫										
常態(JIS6号≪ISO NO.2≫スーパーダンベル)										
100%引張応力(kgf/cm ²)	92	95	93	95	93	85	61	71	91	90
引張強さ(kgf/cm ²)	250	267	254	240	237	241	256	252	236	243
伸び(%)	170	170	170	170	170	170	200	190	170	160
硬さ(SHORE A)	78	79	78	79	78	78	79	78	80	75
熱老化試験(200℃×168時間)										
100%引張応力(kgf/cm ²)	88	94	89	96	94	80	50	55	86	93
引張強さ(kgf/cm ²)	183	286	211	285	250	200	190	185	201	224
伸び(%)	140	160	150	160	160	180	220	220	180	150
硬さ(SHORE A)	77	76	77	76	77	76	76	76	78	73
↑変化率										
ΔM100(%)	-5	-1	-5	1	1	-6	-18	-23	-5	3
ΔTB(%)	-27	7	-17	18	5	-17	-26	-27	-15	-8
ΔEL(%)	-18	-6	-21	-6	-6	6	10	16	6	-6
硬さ変化(ポイント)	-1	-3	-1	-3	-1	-2	-3	-2	-2	-2
圧縮永久歪率、200℃(P-24、O-リング)										
70時間(%)	21	22	21	21	23	28	48	45	28	21
800W、16SCCM、2.66Pa、20分照射										
プラスチック耐性(重量減少率%)										
O ₂ プラスチック	0.69	0.70	0.71	0.67	0.73	0.69	0.70	0.67	0.71	0.78
CF ₄ プラスチック	0.72	0.78	0.74	0.77	0.74	0.59	0.78	0.73	0.67	0.82
表面パーティクル数(×10 ⁴ 個/O-リング)	800W、16SCCM、2.66Pa、20分照射									
O ₂ プラスチック	9.1	9.3	9.5	8.8	9.6	9.2	9.3	8.9	9.4	10.4
CF ₄ プラスチック	10.3	11.0	10.7	11.1	10.7	8.7	11.3	10.5	9.7	11.9

評価結果

評価結果

【0170】

実施例10~13

ポリイミド（宇部興産（株）製 UIP-S）に純水を加え、固形分濃度を約 20%のスラリー状とし、循環型ビーズミルにて所定の比表面積に粉碎後、電気オーブンにて乾燥させたものをジェットミルにて解砕して、比表面積が約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 $3 \mu\text{m}$ 、厚さ $0.15 \mu\text{m}$ のポリイミドを得た。フィラーとして、酸化アルミニウムのかわりに前記ポリイミドを用いた以外は、実施例 1 と同様に含フッ素エラストマー組成物および被験サンプルを作製した。プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物の添加量は、表 3 に示す。測定結果を表 4 に示す。

【0171】

比較例 2

プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様におこなった。測定結果を表 2 に示す。

【0172】

【表 3】

表 3

	実施例				比較例
	10	11	12	13	2
ダイエルパーフロGA-105	100	100	100	100	100
TAIC	2	2	2	2	2
パーヘキサ25B	1	1	1	1	1
ポリイミド	15	15	15	15	15
CROMOPHTAL Red 2020	0.5	1	2	5	

【0173】

【表 4】

表 4

	実施例				比較例
	10	11	12	13	2
評価結果	加硫性、150°C (JSRキュラストメーター2型)				
	最低粘度 (kgf)	0.12	0.12	0.12	0.13
	最高粘度 (kgf)	5.70	5.70	6.05	6.15
	誘導時間 (min)	1.3	1.4	1.5	1.7
	加硫時間 (min)	2.5	2.9	3.1	3.4
	加硫条件				
	プレス加硫				
	オープン加硫				
	160°C×7分				
	180°C×4時間				
	常態 (JIS6号<ISO NO. 2>スーパーダンベル)				
	100%引張応力 (kgf/cm ²)	155	155	147	142
	引張強さ (kgf/cm ²)	171	176	170	165
	伸び (%)	130	130	130	140
	硬さ (SHORE A)	82	81	82	84
	圧縮永久歪率、200°C (P-24、O-リング)				
	70時間 (%)	24	26	25	25
	プラズマ耐性 (重量減少率%)				
	800W、16SCCM、2.66Pa、20分照射				
	O ₂ プラズマ	2.29	2.15	2.09	2.05
	CF ₄ プラズマ	0.19	0.19	0.19	0.19

【0174】

実施例 14

フィラーとして、酸化アルミニウムのかわりに前記MTカーボンブラック (Cancarb LTD. 社製 N-990、比表面積 10 m²/g、平均粒径 0.25 μm) を用いた以外は、実施例 1 と同様に含フッ素エラストマー組成物および被験サンプルを作製した。プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物の添加量は、表 5 に示す。測定結果を表 6 に示す。

【0175】

比較例 3

プラズマ老化防止効果のある芳香族化合物を添加しなかった以外は、実施例 14 と同様におこなった。測定結果を表 6 に示す。

【0176】

【表 5】

表 5

	実施例 14	比較例 3
ダイエルパーフロGA-105	100	100
TAIC	2	2
パーヘキサ25B	1	1
MTカーボンブラック	15	15
CROMOPHTAL Red 2020	2	

【0177】

【表 6】

表 6

		実施例 14	比較例 3
評価結果	加硫性、150℃ (JSRキュラストメーター2型)		
	最低粘度 (kgf)	0.09	0.09
	最高粘度 (kgf)	4.57	4.85
	誘導時間 (min)	4.7	1.4
	加硫時間 (min)	4.2	3.4
	加硫条件		
	プレス加硫	160℃×7分	
	オープン加硫	180℃×4時間	
	常態 (JIS6号<ISO NO. 2>スーパーダンペル)		
	100%引張応力 (kgf/cm ²)	104	93
	引張強さ (kgf/cm ²)	214	249
	伸び (%)	170	200
	硬さ (SHORE A)	82	81
	圧縮永久歪率、200℃ (P-24、O-リング) 70時間 (%)	18	15
	プラズマ耐性 (重量減少率%)	800W、16SCCM、 2.66Pa、20分照射	
	O ₂ プラズマ	3.32	3.69
	CF ₄ プラズマ	0.25	0.27

【0178】

【発明の効果】

本発明は、プラズマ老化防止効果を有する芳香族化合物を使用することで、使用環境が高温であっても安定した効果があり、さらにプラズマ照射後においてパーティクルの発生もない含フッ素エラストマー組成物を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、加工性に悪影響を及ぼさず、さらに半導体の製造工程で曝されるフッ素系プラズマおよび酸素プラズマに対してともに重量変化が小さく、これらの処理において異物（パーティクル）の発生を顕著に抑制し得る含フッ素エラストマー組成物、ならびに該組成物からなる成形品を提供する。

【解決手段】 含フッ素エラストマー、フィラーおよびプラズマ老化防止効果を有する芳香族化合物からなる含フッ素エラストマー組成物であって、該芳香族化合物が

- (1) $-NH-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
 - (2) $-C(O)-$ が芳香族化合物の環構造の一部を構成する、
 - (3) 芳香族化合物の環構造に $-SH$ が直接結合している、および
 - (4) 芳香族化合物の芳香環に $-OH$ が直接結合している、
- からなる群から選ばれる少なくとも1つの条件を満たす芳香族化合物である含フッ素エラストマー組成物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 7 5 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社